

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP) (11) Japanese Official Patent Publication  
(12) OFFICIAL GAZETTE FOR EXAMINED PATENT APPLICATIONS (B2) **Kokoku H3-10592**

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	ID Code(s)	43) Publication Date: February 16, 1988
C04 B 35/56	101	Intra-Bureau Nos.:
	X	7412-4G
41/87	V	7412-4G
// H01 L 21/22	M	7412-4G
	M	M-7738-SF

Number of Inventions: 1

Total number of pages in the original - 3

---

(54) [ Title of the Invention ] Method of Manufacturing Construction Materials for a Semiconductor Diffusion Oven

(21) Patent Application No. 61-178800

(65) Disclosure (Kokai) No. 63-35452

(22) Filing Date: July 31, 1986

(43) February 16, 1988

(72) Inventor: Hideitsu Matsuo  
Oguni Manufacturing Co., Inc. of Toshiba Ceramics Corporation  
378 Owaza Oguni-cho, Oguni-machi, Nishiokitama-gun,  
Yamagata Prefecture

(72) Inventor: Takashi Tanaka  
Oguni Manufacturing Co., Inc. of Toshiba Ceramics Corporation  
378 Owaza Oguni-cho, Oguni-machi, Nishiokitama-gun,  
Yamagata Prefecture

(72) Inventor: Isao Sakashita  
Toshiba Ceramics Corporation  
1-26-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(71) Applicant: Toshiba Ceramics Corporation  
1-26-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(74) Agent: Akira Tanabe, Patent Attorney  
Examiner: Mari Okada

## Claims

1. A method of manufacturing a construction material for a semiconductor diffusion oven comprising the steps of: mixing 1 part by weight of medium particles of SiC powder with average particle diameters between  $10\mu\text{m}$  and  $30\mu\text{m}$  and 1-2.5 parts by weight of coarse particles of SiC powder with average particle diameters between  $80\mu\text{m}$  and  $200\mu\text{m}$ ; kneading and granulating the mixture after adding an organic bonding agent; forming the mixture into a shape by means of a rubber press; producing a presintered body by presintering the product at  $800$  to  $1200^\circ\text{C}$ ; subjecting the presintered to reaction sintering at  $1500$  to  $1800^\circ\text{C}$  while impregnating it with silicon; and forming a CVD coating layer that has a thickness of at least  $10\mu\text{m}$  of SiC on appropriate surfaces of the construction material.
2. The method of manufacturing a construction material for a semiconductor diffusion oven as claimed in Claim 1, further comprising the step of purification by purging impurities with HCl gas at  $1000^\circ$ - $1800^\circ\text{C}$  prior to impregnating the presintered body with silicon.
3. The method of manufacturing a construction material for a semiconductor diffusion oven as claimed in Claims 1 or 2, wherein the thickness of said CVD coating layer is within the range of  $20$  to  $500\mu\text{m}$ .
4. The method of manufacturing a construction material for a semiconductor diffusion oven as claimed in Claims 1, 2, or 3, wherein said CVD coating layer is formed under vacuum.

## Detailed Description of Invention

### Industrial Field of the Invention

This invention relates to a method of manufacturing construction materials for a semiconductor diffusion ovens, in particular such as materials for process tubes and port elements.

### Description of the Prior Art

Japanese Official Patent Publication (Kokoku) No. 54-10825 describes construction materials for semiconductor diffusion ovens. In the existing examples, a sintered SiC matrix of recrystallization material is produced from a sintered body of the SiC powder consisting of small particles having average particle diameters of between  $0.1$ - $8\mu\text{m}$  and coarse particles having average particle diameters of between  $30$ - $170\mu\text{m}$ . The construction materials are formed primarily with the slip casting method.

Japanese Laid-Open Patent Applications (Kokai) No. 52-145419, Kokai No. 54-90966 and Kokai No. 54-90967 disclose formation of CVD coating layer of SiC on the surfaces of process tubes.

### Problems this Invention is to Solve

Since the construction materials for a semiconductor diffusion oven noted in the previously mentioned Kokoku No. 54-10825 involve SiC powder with small particles having average particle diameters between  $0.1$ - $8\mu\text{m}$ , the surface area of the powder is very large, so it is easy to catch impurities.

In general, the SiC particles are used as sieved (classification) raw materials after being ground with a ground machine such as a vibrating mill. The amount of impurity contamination during this grinding process is very large so if the situation is left unchanged, the materials for diffusion ovens cannot be utilized, and so purification treatment such as oxygen treatment is needed. In this case, the smaller the particles are, the greater the degree of contamination, and the purification treatment becomes difficult.

Coarse particles are ideal for use as raw materials. However, the density of the presintered body is insufficient with only coarse particles. Furthermore, if the coarse particles are too big, this also may cause a problem because the strength of the material will be decreased.

When forming a CVD coating layer of SiC on the surface of the construction materials for a semiconductor diffusion oven, the properties of the CVD coating layer of SiC and of the construction material differ from each other so problems can easily occur with the mechanical strength due to the surface smoothness. Thus, if the construction material surface is not smooth, cracks can easily be generated on the CVD coating layer of SiC during thermal treatment of the wafer. When forming the CVD coating layer of SiC, small protuberances on the construction material are magnified so minute irregularities existing on the construction material are turned into relatively large irregularities on the CVD coating layer. Therefore, when preparing the CVD coating layer of SiC, the surface of the construction material (particularly, for example, the interior of the process tube) must be extremely smooth.

When forming the construction material with the existing slip casting method, one side of the surface of the construction material (the interior, for example) is not absolutely smooth with the surface contacting the slip casting mold (plaster mold). If there is CVD coating on an interior that is not smooth, irregular growth of pebbles inherent in the CVD process will occur and the smoothness will be lost. Pinholes can be generated in the CVD film when the extraordinarily grown pebbles fall off and may damage the CVD film during insertion or withdrawal of the object being treated.

#### Objects of this Invention

It is an object of the invention to solve the problems of the prior art and to provide a method of manufacturing construction materials for a semiconductor diffusion ovens, which enables to improve physical properties, in particular, mechanical strength of the films.

#### Summary of this Invention

The above object is achieved by the method of the present invention for manufacturing a construction material for a semiconductor diffusion oven comprising the steps of: mixing 1 part by weight of medium particles of SiC powder with average particle diameters between  $10\mu\text{m}$  and  $30\mu\text{m}$  and 1-2.5 parts by weight of coarse particles of SiC powder with average particle diameters between  $80\mu\text{m}$  and  $200\mu\text{m}$ ; kneading and granulating the mixture after adding an organic bonding agent; forming the mixture into a shape by means of a rubber press; producing a presintered body by presintering the product at  $800$  to  $1200^\circ\text{C}$ ; subjecting the presintered to reaction sintering at  $1500$  to  $1800^\circ\text{C}$  while impregnating it with silicon; and forming a CVD coating layer that has a thickness of at least  $10\mu\text{m}$  of SiC on

appropriate surfaces of the construction material.

### Means for the Solution of the Problems

This invention utilizes medium particles of SiC and coarse particles of SiC powder without using small particles of silicon carbide powder at all. Specifically, the average diameters of the medium particles of SiC powder are relatively large. The average particle diameters of the medium particles of the powder are between 10-30 $\mu$ m. Also, the average diameters of the coarse particles of the powder are between 80-200 $\mu$ m. One weight part of this medium particle powder is mixed with 1-2.5 weight parts of the coarse particle powder. An organic bonding agent such as phenol resin, polyvinyl alcohol or tar pitch is added and the mixture is granulized and formed into a shape in a rubber press. Presintering is then performed at 800-1200°C, then purification treatment is carried out to purge impurities by a HCl gas such as hydrochloric acid, halogen and halogenated hydroxide at 1000-1800°C. Next, the presintered body is impregnated with silicon at 1500-1800°C for reactive sintering to make the CVD coating layer of SiC.

With the sintering temperature at 1500-1800°C, the material is turned (through reaction sintering) into a SiC matrix of a non-recrystallizes substance. When combined with the CVD coating layer, the non-crystalline material acquires greater mechanical strength compared to existing recrystallized material.

If the particle diameter of the medium particle powder is less than 10 $\mu$ m, it will not be suitable for the rubber press treatment, the quality will not be stable, and the mechanical strength will be reduced. In addition, the contamination by impurities will be increased so purification treatment will become difficult. On the other hand, when the particle diameter of the medium particle powder is more than 30 $\mu$ m, a desired mechanical strength will not be obtained.

### Practical Examples

A description of the process tube manufacturing example is given below.

First two types of powders of green SiC with average particle diameters of 20 $\mu$ m and 150 $\mu$ m were prepared.

One part by weight of medium particle of SiC was mixed with one part by weight of coarse particles of SiC, and phenol resin was added. The mixture was kneaded, and a granular product was produced by grinding. After drying the granular product was formed into a desired shape of a process tube by means of a rubber press. If necessary, depending on specific requirements, the tube can be further formed to a desired shape. A presintered body is then produced by presintering in a presintering oven at a temperature of 800-1200°C. The presintered body is moved to a separate purging oven, and purification is carried out by purging the product at a temperature of between 1000-1800°C (ideally 1500-1800°C). Next, the material is impregnated with silicon (Si) at 1500 to 1800°C, whereby reaction sintering occurs. Then, using the CVD coating method, preferably at reduced pressure, a CVD coating layer of SiC is produced on the inner surface of the process tube.

For example, with the CVD coating method described in Kokai No. 54-90967, a tubular graphite

terminal is installed inside a sealed outer shell, and the process tube is placed vertically into the shell. A silane gas (for example, trichloromethyl silane gas) containing carbon was fed with a flow rate of 4 ml/min and hydrogen gas as a carrier gas was injected with a flow rate of 4000 ml/min into the process tube through its lower end. At the same time, the pressure inside the process tube was reduced to 70 Torr. Next, it was heated with a conductive heating device, a 30 $\mu$ m-thick CVD coating film of SiC was deposited as a reactant onto the inner surface of the process tube.

Depending on the requirements, final machining such as grinding is performed next.

The method described above with reference to process tubes is applicable to manufacturing other products, such as liner tubes, port elements, or paddles.

### Effects of the Invention

The particle diameter of the SiC powder utilized is comparatively larger than diameter of particles in the known method, and since the internal surface area is small, it is less probable that the impurities will be caught. Furthermore, the purification treatment is simple and can be performed in a short amount of time.

The pores on the presintered body are sufficiently large for silicon impregnating, and the silicon impregnating is sufficient to produce great strength.

Naturally, the coarse particles of SiC powder and the medium particles of SiC powder are easy to granulize. Since this can be efficiently done, there is a heightened effect on the production with the rubber press. With the rubber press, the formed product quality is stable, which realistically imparts a very important effect.

Since this invention utilizes powder with relatively large particle diameters, the construction material has higher purity than the products produced by the existing method. As a result, there is a small amount of gas with a low boiling point during CVD coating, so the film can have better adhesion to the substrate. With the method in this invention, the construction materials have greater smoothness than current items so a stronger film can be made.

During thermal treatment of a wafer, the latter is generally heated to 1000-1300°C. Usually, silicon ooze (silicon parts bulge out from the surface of the construction material) is generated from the construction material and results in construction materials that are not smooth. This causes an inferior quality of the wafer, but in this invention, since there is a CVD coating film, this never happens.

If the oven is a large style, the volume of the construction materials can be increased accordingly. The absolute amount of impurities is increased correspondingly which results in impurities easily appearing inside during treatment. However, in this invention, since there is a CVD coating layer, the impurities have no influence on the construction materials. With a large style for this invention (for example, products for a 6 inch wafer or an 8 inch wafer), the effect could be remarkable.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-35452

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月16日

C 04 B 35/56  
H 01 L 21/22

101

X-7158-4G  
M-7738-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 半導体拡散炉用焼成部材の製造方法

⑮ 特 願 昭61-178800

⑯ 出 願 昭61(1986)7月31日

⑰ 発 明 者 松 尾 秀 逸 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内

⑱ 発 明 者 田 中 隆 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内

⑲ 発 明 者 坂 下 伊 佐 男 東京都新宿区西新宿1-26-2 東芝セラミックス株式会社内

⑳ 出 願 人 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1-26-2

㉑ 代 理 人 弁理士 田 辺 徹

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体拡散炉用焼成部材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径10 $\mu$ m～平均粒径30 $\mu$ mの中粒のSiC粉末1重量部と、平均粒径80 $\mu$ m～平均粒径200 $\mu$ mの粗粒のSiC粉末1～2.5重量部とを混合し、有機結合剤を加えてから固液造粒し、ラバープレスにより成形し、それを800～1200℃で仮焼成して仮焼成体をつくり、その仮焼成体に1500～1800℃でシリコンを含浸させながら反焼焼結させ、そのあと焼成部材の所定表面に10 $\mu$ m以上の厚みを有するSiCのCVDコーティング層を形成することを特徴とする半導体拡散炉用焼成部材の製造方法。

(2) 仮焼成体をシリコン含浸前に1000～1800℃でHClガスによる不純物のバ

ックを行って純化する特許請求の範囲第1項に記載された半導体拡散炉用焼成部材の製造方法。

(3) CVDコーティング層の厚みが20～500 $\mu$ mである特許請求の範囲第1項又は第2項に記載された半導体拡散炉用焼成部材の製造方法。

(4) CVDコーティング層を減圧状態で形成する特許請求の範囲第1項又は第2項又は第3項に記載された半導体拡散炉用焼成部材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

この発明はプロセスチューブやポートのごとき半導体拡散炉用焼成部材の製造方法に関するものである。

## 従来の技術

特公第54-10825号公報は半導体拡

## 特開昭63-35452 (2)

酸化物の膜成膜材を示している。この従来例にあっては、0.1~8 $\mu$ mの平均粒径を有する酸化物と、30~170 $\mu$ mの平均粒径を有する酸化物からなるSiC粉末の焼結体によって再結晶質の焼結SiCマトリックスが形成されている。しかも、主としてスリップキャストリング法によって膜成膜材を形成している。

他方、プロセスチューブにSiCのCVDコーティング層を設けることは、特開昭52-145419号公報、特開昭54-90966号公報、特開昭54-90967号公報に開示されている。

発明が解決しようとする課題

前述の特開昭54-10825号公報に示されている半導体装置の膜成膜材にあっては、特に酸化物のSiC粉末が0.1~8 $\mu$ mの平均粒径を有するため、粉末の表面積が非

常に大きくなり、不純物をキャッチしやすい。

一般的にいて、SiC粒は、振動ミル等の粉砕機により粉砕された後、篩分（分選）されて原料として用いられている。この粉砕工程における不純物の汚染は極めて大きく、そのままの状態では装置用部材としては使用出来ないため、酸処理等の純化処理を行う。この場合、酸処理になればなる程、汚染の程度は大きく、また純化処理も問題となる。

従って、酸処理を用いた方が、材料としては好ましい。しかし、酸処理のみでは、酸処理後の密度は不十分である。また、酸処理が大きすぎると、製品の強度も十分とはならず、問題となった。

他方、SiCのCVDコーティング層を半導体装置用膜成膜材の表面に形成するとき、そのSiCのCVDコーティング層と膜成膜材の材質が相違することから面の平滑度

によって機械的強度が問題になりやすいことがわかった。つまり膜成膜材の表面が平滑でないと、ウェーハの搬送時にSiCのCVDコーティング層にクラックが発生しやすくなるからである。しかも、SiCのCVDコーティング層を形成する際に、膜成膜材の小さな突起部分が拡大される現象が生じるので、膜成膜材自体にこくわずかでも凹凸部分が存在すると、それに対応してCVDコーティング層に比較的大きな凹凸部分が生じる。それゆえ、SiCのCVDコーティング層をつくらうとする膜成膜材の表面（たとえば特にプロセスチューブの内面）は非常に平滑にしなければならない。

従来のようにスリップキャストリング法によって膜成膜材を形成すると、膜成膜材の一方の表面（たとえば内面）はスリップキャストリング焼込み型（石膏型）に固定される

表面とは違って必ずしも平滑ではない。平滑ではない内部にCVDコートすると、CVDに特異的なベブルが異常成長し、平滑性がそこなわれ、異常成長したベブルの脱落等によりCVD時にピンホールが発生したり、又内面への搬送物の出入によりCVD面に損傷を受ける等の不具合があった。

発明の目的

この発明は前述のような従来技術の欠点を克服して、物理特性とくに面の機械的強度を向上できる半導体装置用膜成膜材の製造方法を提供することを目的としている。

発明の要旨

この目的を達成するために、この発明は平均粒径10 $\mu$ m~平均粒径30 $\mu$ mの中粒のSiC粉末1層層部と、平均粒径80 $\mu$ m~平均粒径200 $\mu$ mの粗粒のSiC粉末1~2.5層層部とを混合し、有機結合剤を加え

## 特開明63-35452 (3)

てから焼結造粒し、ラバープレスにより成形し、それを800～1200℃で仮焼成して仮焼成体をつくり、その仮焼成体に1500～1800℃でシリコンを含浸させながら反応焼結させ、そのあと焼成部材の所定表面に10μm以上の厚みを有するSiCのCVDコーティング層を形成することを特徴とする半導体装置用焼成部材の製造方法を要旨としている。

問題点を解決するための手段

この発明にあつては、焼成のシリコンカーバイド粉末を全く使用せず、中粒のSiCと細粒のSiC粉末を使用する。とくに中粒のSiC粉末の粒径を比較的大きなものとしている。すなわち、中粒粉末の平均粒径を10～30μmとしている。また、細粒粉末の平均粒径は80～200μmである。これらの中粒粉末1重量部と細粒粉末1～2.5重量

部を混合し、フェノールレジン、ポリビニルアルコール、タールピッチなどの有機結合剤を加えて固結造粒し、ラバープレスにより成形し、800～1200℃で仮焼成し、さらに1000～1800℃でハロゲン、ハロゲン化水素、塩素ガスのごときHClガスにより不純物のパークをして純化処理をし、そのあとで1500～1800℃でシリコンを含浸して反応焼結させ、さらにSiCのCVDコーティング層をつくる。

焼成温度を1500～1800℃にするこにより、非再結晶質（つまり反応焼結）のSiCマトリックスにする。非再結晶質のものは従来の再結晶質のものに比較してCVDコーティング層との組合せで機械的強度が大である。

中粒粉末の粒径が10μmよりも小さいと、ラバープレス法に適さず、品質が安定せず、

機械的強度も低くなる。しかも、不純物の除去が大きく純化処理が困難となる。一方、中粒粉末の粒径が30μmよりも大きい場合は所望の機械的強度が得られない。

発明例

プロセスチューブの製造例を説明する。

まず、平均粒径が20μmのグリーンSiCと、平均粒径が150μmのグリーンSiCとの2種類の粉末を準備する。

このような中粒のSiC粉末1重量部と細粒のSiCの粉末1重量部とを混合し、それにフェノールレジンを加える。しかる後、これらの混合物を焼結し、造粒して造粒物をつくる。さらに、かかる造粒物を乾燥させてからラバープレスにより所望形状のプロセスチューブに成形して成形品をつくる。必要に応じて、その成形品を加工する。しかる後、仮焼成炉で800～1200℃の温度で仮焼成

して仮焼成体をつくり、それを別のパーク炉に移して1000～1800℃（好ましくは1500～1800℃）でパークして純化させ、さらに別の焼成炉で1500～1800℃でシリコン(Si)を含浸させると同時に反応焼結させる。そのあとプロセスチューブの内面にCVDコーティング法で好ましくは減圧下でSiCのCVDコーティング層をつくる。

たとえば、特開明54-90967号公報に開示されているCVDコーティング法により、気密状態の外腔内に同状炭素電極を設け、その中に前述のプロセスチューブを垂直に配置し、そのプロセスチューブの下端開口からカーボンを含むシランガス（例えばトリクロルメチルシランガス）を細分40ℓ投入させ、かつキャリアガスとして水素ガスを細分4000ℓ投入させる。それと同時にプロセス



## 特開昭63-35452 (4)

チューブ内を70 Torrまで減圧する。つづいて減圧加温器によって加熱し、プロセスチューブ内面に反応物を析出させて30μm厚みのSiCのCVDコーティング層を形成する。

最後に必要に応じて研磨等の最終仕上げを行う。

なお、ライナー管やポートやパドルも前述のプロセスチューブと同様の方法で作ることができる。

発明の効果

使用するSiC粉末の粒径が従来のものに比較して大きく、したがって、内部表面積も小さいために不純物がキャッチされにくい。さらに、焼化処理が容易で且つ短時間で済む。

また、焼成後の気孔がシリコンを含浸するのに適当な大きさであり、シリコンの含浸が充分になされるので高強度である。

また、前述のSiC粉末の方は勿論のこと中粒のSiCの粉末の方についても造粒がしやすく、効率的に出来るため、ラバープレスの製造上の効果を増大できる。また、ラバープレスにより成形品の品質が安定するという実質的に極めて大きな効果が得られる。

しかも、この発明にあっては比較的短径の大きい粉末を使用することから、構成部材の強度が従来より高強度である為、CVDコート時に低沸点物質のガス化が少なく、密着性の良い膜ができる。更に本発明の方法による構成部材は従来よりも平滑度が高い為、強固な膜ができる。

また、ウェーハの熱処理のとき1000～1300℃までウェーハを加熱するのが一般的である。通常は構成部材からシリコンのしみ出し（シリコン部分が構成部材の表面からはみ出してくること）が生じ、その結果、構

成部材の表面が平滑でなくなり、ウェーハの品質劣化を招くことがあったが、本発明ではCVDコーティング層があるので全くそのような現象が生じない。

また、炉が大型化すれば、それだけ構成部材の体積が増えるため、それに比例して不純物の絶対量が多くなり、その焼成、処理時に不純物が内面から飛び出しやすくなる。しかし、本発明ではCVDコーティング層が存在するため、構成部材中の不純物の影響を受けない。したがって、本発明は炉が大型（たとえば8インチウェーハや8インチウェーハ用のもの）のとき効果が顕著となる。

代理人 弁護士 田辺 隆

